

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-27938

⑤ Int. Cl.⁴B 32 B 15/04
9/00
15/08

識別記号

庁内整理番号

2121-4F
A-2121-4F
G-2121-4F

④ 公開 昭和64年(1989)1月30日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

④ 発明の名称 耐食性クラッド鋼板

⑪ 特 願 昭62-186466

⑫ 出 願 昭62(1987)7月23日

⑬ 発 明 者 中 村 峻 之 兵庫県加古川市神野町石守513-90
 ⑭ 発 明 者 岡 本 俊 彦 兵庫県神戸市西区学園西町2丁目5-13
 ⑮ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ⑯ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性クラッド鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼、鋼合金、チタン、チタン合金またはステンレス鋼板からなる表面材と母材鋼板との間に、耐熱性を有する金属酸化物またはセラミックスからなる絶縁性薄膜、および耐熱性ポリマー薄膜の2層を介在させ接合してなることを特徴とする耐食性クラッド鋼板。

(2) 鋼、鋼合金、チタン、チタン合金またはステンレス鋼板からなる表面材と母材鋼板との間に、高絶縁性のセラミックス粒子を分散させた、電気絶縁性および耐熱性の有機ポリマー樹脂または無機ポリマー樹脂からなる樹脂層を介在させ接合してなることを特徴とする耐食性クラッド鋼板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は耐食性クラッド鋼板、さらに詳しくは、ケミカルプラントの耐食部材、および海洋構造物、

船舶の腐食・生物汚損性のある部位等への使用に適した耐食性クラッド鋼板に関する。

従来の技術

鋼板の表面に、他の合金鋼や非鉄合金の覆を形成したクラッド鋼板は、その耐食性、耐熱性および耐割れ性等に優れることから、ケミカルプラント、海洋構造物および船舶等の広範囲の用途に使用されている。

しかし、表面材と母材鋼板の間に絶縁がなされていない場合、該表面材の一部に傷、割れまたは腐食によって母材鋼板が露出すると、該露出部が腐食性の強い環境にさらされて腐食が進行するのみならず、表面材と母材鋼板の間に電氣的導通があると局部電池が形成され、電氣的腐食により腐食が急激に促進される。これを防止するためには、表面材と母材鋼板とは電氣的に絶縁されていなければならない。特開昭60-200988号には、鋼、鋼合金あるいはステンレス鋼板と炭素鋼板との間に耐熱性を有する絶縁性薄膜を介在させ接合することにより、前記のごとく絶縁性を付与した

クラッド鋼板について開示がなされている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、一方、前記クラッド鋼板は、目的用途に使用するために、曲げ加工、溶接等が必要となり、表面材と母材鋼板とは適度な接合強度が要求される。

前記の絶縁性、接合強度を得るために、ガラスネットを接合材中に埋め込んで接合させることは、GFRP等の素材としてガラスネットを用いたブリブリの構造から容易に考えられるが、ガラス繊維と接合材の接合性、ガラスネット中のガス抜き等、実用上、多くの問題点を有する。また最近、有機または無機ポリマー樹脂で電気絶縁性の高い接合材も開発されているが、これら単独で広い面積のクラッド鋼板を製造する際、表面材と母材鋼板をどの部分においても接触することなく完全に絶縁することは工業的に不可能である。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、鋭意研究した結果、表面材と母材鋼板との間に、中間層として絶縁性薄膜および

本発明における絶縁性薄膜は、前記母材鋼板を炉中にて加熱することにより得られる Fe_3O_4 等の金属酸化物、または該鋼板表面に無機ポリマーを常法により溶融・塗布し、加熱硬化処理後、高温にて焼成することにより得られるセラミックスからなり、かかる絶縁性薄膜は良好な耐熱性を有する。

本発明における耐熱性ポリマー薄膜は有機ポリマーを常法により溶融・塗布して得られる耐熱性を有する薄膜である。

本発明において用いられる電気絶縁性および耐熱性の樹脂層は有機ポリマー樹脂、無機ポリマー樹脂等いずれも好適に用いられ、特に限定するものではない。

次に、前記樹脂層中に分散させるセラミックス粒子の種類、寸法および混入量も特に限定されるものではなく、要求特性に応じて適宜選択できる。

該セラミックス粒子を常法により、樹脂と混合し、鋼板上に塗布して樹脂層を形成させる。

実施例

耐熱性ポリマー薄膜からなる2層、あるいは高絶縁性セラミックス粒子を分散させた電気絶縁性、耐熱性の無機ポリマー樹脂または有機ポリマー樹脂からなる樹脂層を用いれば、耐食性および接合強度に優れたクラッド鋼板を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、銅、銅合金、チタン、チタン合金またはステンレス鋼からなる表面材と母材鋼板との間に、耐熱性を有する金属酸化物またはセラミックスからなる絶縁性薄膜、および耐熱性ポリマー薄膜の2層、あるいは高絶縁性のセラミックス粒子を分散させた、有機ポリマー樹脂または無機ポリマー樹脂からなる樹脂層を介在させ接合してなることを特徴とする耐食性クラッド鋼板を提供するものである。

本発明における表面材は、銅、銅合金、チタン、チタン合金またはステンレス鋼板が好適に用いられ、また、用いる母材鋼板は特に限定するものではなく、炭素鋼、低合金鋼等、要求される特性に応じて適宜選択できる。

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

第1図は、本発明の一具体例を示す概略図である。第1図において、まず母材鋼板(1)を炉中にて表面酸化処理し、表面にマグネタイト(Fe_3O_4)からなる緻密な絶縁性薄膜(2)(厚さ 6μ)を生成させる。引続いて、該絶縁性薄膜(2)の片面上に溶融樹脂を塗布し、耐熱性ポリマー薄膜(3)を形成する。ついで、該ポリマー薄膜上に表面材(4)としてのキューブ・ニッケル板を酸洗・脱脂後、供給して重ね合わせ、常法により加熱圧着してクラッド鋼板(5)を得る。

このようにして作製したクラッド鋼板(5)は、表面材(4)の中央部に $2mm\phi$ の貫通孔(6)を設け、且つ側面部全体を被覆した後、耐食性試験(海水中、100日浸漬)に供した。その結果、表面材に生物汚損が発生せず、腐食進行もほとんど認められず、耐食性は良好であった。

さらに同試料をデジタルオームメーターにより

電気抵抗を測定したが、 $10^{-8}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と良好な値を示した。

実施例2

前記絶縁性薄膜(2)がセラミックスからなること以外は実施例1と同様の方法でクラッド銅板(5)を作製した。なお、該薄膜は、銅板を酸洗・脱脂洗浄後、無機ポリマーを塗布し、ついで加熱硬化処理後、焼成することにより得られる。

得られたクラッド銅板(5)について実施例1と同様の試験を行った。その結果、耐食性は良好であり、電気抵抗も $10^{-14}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と良好な値を示した。

実施例3

第2図は、本発明の他の具体例を示す概略図である。第2図において、母材銅板(1)および表面材(4)としてのキュプロ・ニッケル板を用い、両板に酸洗・脱脂処理を施した後、各々の板の一方片面上に溶融したポリイミド樹脂を塗布し、樹脂層(8)(厚さ 20μ)を形成する。ついで、どちらか一方の板の樹脂層(8)上に粒径 20μ 以下のア

ルミナ粉末からなるセラミックス粒子(7)を、混入量で $2.5\text{g}/\text{m}^2$ を該樹脂層上に均一に分散する。樹脂層(8)中の溶媒の放出処理後、前記2枚をその樹脂層面が対向するごとく重ね合わせ、常法により加熱圧着してクラッド銅板(5)を得る。

得られたクラッド銅板(5)について実施例1と同様の試験を行った。その結果、耐食性は良好であり、電気抵抗も $10^{-8}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と良好な値を示した。

実施例4

前記樹脂層(8)として、ボロシキ酸系無機ポリマーを用いる以外は実施例3と同様の方法でクラッド銅板(5)を作製し、同様の試験を行った。その結果、耐食性は良好であり、電気抵抗も $10^{-12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と良好な値を示した。

発明の効果

以上記載したごとく、本発明によれば、表面材と母材銅板との間に、中間層として絶縁性薄膜および耐熱性ポリマー薄膜からなる2層、あるいは絶縁性の高いセラミックス粒子を分散させた、有

機ポリマー樹脂または無機ポリマー樹脂からなる樹脂層を介在させることにより、表面材と母材銅板との絶縁を完全にし、耐食性および接合強度に優れたクラッド銅板を大量に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

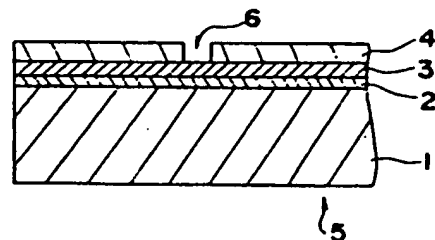
第1図および第2図は本発明の一具体例を示す概略図である。

図面中の主な符号は以下のとおりである。

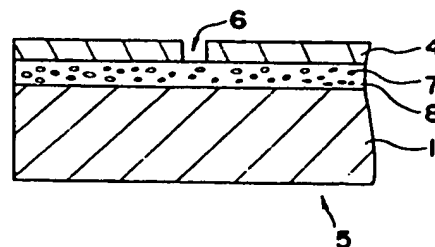
1…母材銅板、2…絶縁性薄膜、3…耐熱性ポリマー薄膜、4…表面材、5…クラッド銅板、7…セラミックス粒子、8…樹脂層。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所
代理人 弁理士 青山 保 ほか2名

第1図



第2図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-027938

(43)Date of publication of application : 30.01.1989

(51)Int.Cl.

B32B 15/04

B32B 9/00

B32B 15/08

(21)Application number : 62-186466

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 23.07.1987

(72)Inventor : NAKAMURA TOSHIYUKI
OKAMOTO TOSHIHIKO

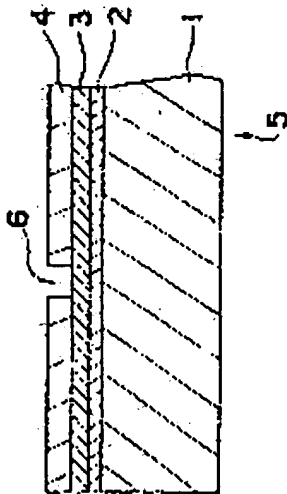
(54) CORROSION-RESISTANT CLAD STEEL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a clad steel plate prominent in corrosion-resistant property and jointing strength, by a method wherein an intermediate layer, consisting of two layers consisting of an insulating thin film and a heat resistant polymer thin film or consisting of inorganic polymer resin or organic polymer resin, having insulating and heat resistant properties, into which highly insulating ceramics particles are dispersed, is interposed between the surface material and the matrix steel sheet of a corrosion-resistant clad steel plate.

CONSTITUTION: Surface oxidizing treatment is applied on a matrix steel sheet 1 in a furnace to produce a fine insulating thin film 2, consisting of magnetite (Fe_3O_4), on the surface layer thereof. Subsequently, molten resin is coated on one side of said insulating thin film 2 to form a heat-resistant polymer thin film 3. Then, a surface

material 4 or a cupro-nickel sheet is supplied and superposed on said polymer thin film after pickling and degreasing to heat and press them by a normal method, whereby a clad steel plate 5 is obtained.



Japanese > English translation of patent FINAL 8/30/02

1

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Kokai Tokkyo Koho (A): Official Gazette for Unexamined Patent Applications

(11) Patent Application Public Disclosure No. S64-27938

(43) Disclosure Date: January 30, 1989

<u>(51) International Class⁴</u>	<u>Code</u>	<u>Intrabureau No.</u>
B 32 B 15/04		2121 - 4F
9/00		A - 2121 - 4F
15/08		G - 2121 - 4F

Claim Search: Not Requested

Number of Claims: 2 (Total of 3 pages)

(54) Title of Invention:	Corrosion-Resistant Clad Steel Plate
(21) Application Number:	S62-186466
(22) Date of Filing:	July 23, 1987
(72) Inventor:	Toshiyuki NAKAMURA 513-90 Ishimori, Kanno (Kamino) ¹ -cho Kakogawa-shi, Hyogo Prefecture
(72) Inventor:	Toshihiko OKAMOTO 2-5-13 Gakuen Nishi-machi, Nishi Ward Kobe City, Hyogo Prefecture
(71) Applicant:	Kobe Steel Ltd. 1-3-18 Wakihamma-cho, Chuo Ward Kobe City, Hyogo Prefecture
(24) Patent Attorney:	??? AOYAMA (and two others) ²

Specification

1. Title of Invention

Corrosion-Resistant Clad Steel Plate

2. Claims

(1) A corrosion-resistant clad steel plate containing a unique intermediate layer, consisting of a heat resistant oxidized metal or an insulating ceramics thin film and heat resistant polymer thin film, interposed between the surface material made of copper, copper alloy, titanium, titanium alloy or stainless steel plate and the matrix steel sheet.

(2) A corrosion-resistant clad steel plate interposing the insulating and heat resistant organic polymer resin or inorganic polymer resin, in which highly insulating ceramics particles are dispersed, between the surface material made of copper, copper alloy, titanium, titanium alloy or stainless steel plate and the matrix steel sheet.

¹ Can be read either way. Please check.² First name is not legibly printed in the original text.

3. Detailed Specification

Industrial Field of Application

This invention relates to the corrosion-resistant clad steel plate that is properly applicable to corrosive materials of chemical plants, and corrosion or biologically contaminated areas of sea structure and ships.

Existing Technology

Being prominent in corrosion, heat and crack resistance, (existing) clad steel plate formed with ???³ of other alloy steel and non-iron alloy on the steel plate surface is used in various areas such as chemical plants, sea structure and ships.

However, if an insulation is not applied between the surface material and the matrix steel sheet, an exposed area of the matrix steel sheet to the air, in which is highly corrosive environment, with a scratch, crack or corrosion occurred on the surface material makes corrosion progress faster. Also, electric current between the surface material and the matrix steel sheet generates local batteries, which rapidly accelerate the corrosion by electric corrosion. To prevent these happening, surface materials and matrix steel sheet must be insulated electrically. Patent No. S60-200988 releases the insulating clad steel plate by interposed with an insulating thin film between a copper, copper alloy or stainless steel plate and a carbon steel plate, as stated above.

Problems to be solved by the invention

The above-stated clad steel plate, on the other hand, requires bending process and ???⁴ to be used appropriately for each purpose. Also, the surface material and the matrix steel sheet require proper jointing strength.

To obtain the stated insulation and jointing strength, a glass net can be inserted into the jointing material as used in the structure of the Pre-preg using a glass net replacing the materials such as GFRP and others. This solution, however, causes practical problems such as inadequate jointing strength of glass structure and jointing material and gas deflation. It is industrially impossible that highly insulating organic or inorganic polymer resin, which is developed fairly recently, can completely insulate the surface material and the matrix steel sheet without having them touch each other at all when manufacturing a large clad steel plate.

Means for the Problem Solutions

As a result of diligent research, the inventors discovered that clad steel sheet prominent in corrosion-resistant property and jointing strength can be manufactured by using an intermediate layer, consisting of two layers consisting of an insulating thin film and a heat resistant polymer thin film, or consisting of inorganic polymer resin or organic polymer resin with electric insulation and heat resistant properties, into which highly insulating ceramics particles are dispersed, interposed between the surface material and the matrix steel sheet.

This invention, in other words, provides a corrosion-resistant clad steel plate interposed with two layers, consisting of a heat resistant oxidized metal or an insulating ceramics thin film and heat resistant polymer thin film, or the insulating and heat-resistant organic polymer resin or inorganic polymer resin, in which highly insulating ceramics particles are dispersed, between the

³ Original text is not legible.

⁴ Original text is not legible.

surface material made with copper, copper alloy, titanium, titanium alloy or stainless steel and the matrix steel sheet.

The surface materials used in this invention is preferred to be copper, copper alloy, titanium, titanium alloy or stainless steel sheet. Also, carbon steel or low-alloy steel can be used as a substitute for the matrix steel sheet if selected appropriately to meet the required characteristics and needs.

The insulating thin film in this invention is made of an oxidized metal such as Fe_3O_4 , obtained by heating the above-stated matrix steel sheet in a furnace, or ceramics obtained by melting and applying the inorganic polymer onto the surface of the thin film plate with the regular method and being formed in high temperature after heat-hardening process. Thus, the fine insulating thin film is prominent in heat resistance.

The heat resistant polymer thin film in this invention has heat resistance obtained by melting and applying the organic polymer with a normal method.

The electrically insulating and heat resistant resin can be either organic or inorganic polymer resin. Either can be used appropriately; therefore, there is no need to limit the use to either kind of resin.

Types and sizes of ceramics particles dispersed within the resin layer and its amount are not limited either. They may be selected flexibly according to the purpose and needs.

To form the resin layer, ceramics particles may be mixed with resin and applied onto the steel plate by using a normal method.

Embodiments

Following embodiments are to explain the specifics of the invention.

<Embodiment 1>

Figure 1 is a simple drawing that shows a working example of this invention. Surface oxidizing treatment is applied on a matrix steel sheet (1) in a furnace to produce a fine insulating thin film (2), consisting of magnetite (Fe_3O_4), on the surface layer thereof. Subsequently, molten resin is coated on one side of said insulating thin film (2) (Thickness: $6\ \mu$) to form a heat resistant polymer thin film (3). Then, a surface material (4) or a cupro-nickel sheet is supplied and superposed on said polymer thin film after pickling and degreasing to heat and press them by a normal method, whereby a clad steel plate (5) is obtained.

After establishing a penetrative hole (6) of $2\ \text{mm} \varnothing$ in the center of the surface material (4) and coating the entire worked surface, a corrosion test for the completed clad steel plate (5) was conducted (soaked in sea water for 100 days). As a result, neither biological contamination nor corrosion progress was approved, and it proved the corrosion resistance.

⁵ Not legible in the original text.

Using the same testing material, resistance is measured with a digital ohmmeter. The result was satisfactory showing below $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.⁶

<Embodiment 2>

A clad steel plate (5) was made in the same method as embodiment 1 except that said insulating thin film (2) consists of ceramics hereof. Thin film is formed by pickling and degreasing the steel plate, applying inorganic polymer and heating and pressing it respectively.

The same test as in Embodiment 1 was applied to the obtained clad steel plate (5) hereof. As a result, corrosion resistance was satisfactory, showing the resistance below $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.⁷

<Embodiment 3>

Figure 2 is a simple drawing that shows a working example of this invention. In Figure 2, cupro-nickel plates are used for a matrix steel sheet (1) and a surface material (4). After pickling and degreasing the both plates, a resin layer (8) (Thickness: 20μ) is formed applying melted polyimide resin on one side of each plate. Then, ceramics particles (7) ($2.5\text{g}/??$)⁸, consisting of aluminum powder whose particle diameter below 20μ , are to be evenly dispersed over either side of the resin layer (8). After discharging process of the resin layer (8), pile the said two plates facing resin layer side to each other and obtain a clad steel plate (5) by heating and pressing with a normal method.

The same test as in Embodiment 1 was applied to the obtained clad steel plate (5) hereof. As a result, corrosion resistance was satisfactory, showing the resistance below $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.⁹

<Embodiment 4>

A clad steel plate (5) was made in the same method as embodiment 3 except that said resin layer (8) consists of polysilicic acid ??¹⁰ polymer hereof, and the same test was conducted. As a result, corrosion resistance was satisfactory, showing the resistance below $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$.¹¹

Effect of the Invention

As proved above, this invention enables complete insulation and mass production of a corrosion-resistant clad steel plate prominent in corrosion-resistant properties and jointing strength by interposing an intermediate layer, consisting of an insulating thin film and heat resistant polymer thin film, or the highly insulating and heat resistant organic polymer resin or inorganic polymer resin, in which highly insulating ceramics particles are dispersed, between the a surface material and a matrix steel sheet

4. Simple Explanations of Drawings

Figures 1 and 2 show the specifics of the invention with simplified drawings. Symbols used in the figures are as follows:

⁶ The unit should be checked. Partially illegible in the original text.

⁷ The unit should be checked. Partially illegible in the original text.

⁸ The unit should be checked. Partially illegible in the original text.

⁹ The unit should be checked. Partially illegible in the original text.

¹⁰ Partially illegible word in the original

¹¹ The unit should be checked. Partially illegible in the original text.

1. Matrix Steel Sheet
2. Insulating Thin Film
3. Heat Resistant Polymer Thin Film
4. Surface Material
5. Clad Steel Plate
7. Ceramics Particles
8. Resins

<Figure 1>

<Figure 2>

Patent Applicant: Kobe Steel Ltd.

Patent Attorney: ???¹² AOYAMA (and two others)

¹² The first name is not legible in the original text.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.